

# PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR FORMING LIGHT SHIELDING FILM, BLACK MATRIX FORMED USING SAME AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP9166869  
Publication date: 1997-06-24  
Inventor(s): UCHIGAWA KIYOSHI; SHINODA MASARU; ONODERA JUNICHI; KOMANO HIROSHI  
Applicant(s): TOKYO OHKA KOGYO CO LTD  
Requested Patent: JP9166869  
Application Number: JP19960289312 19961012  
Priority Number (s):  
IPC Classification: G03F7/004; C09C1/56; C09C3/10; G02B5/00; G02B5/20; G02F1/1335; G03F7/027; G03F7/028; G03F7/033; H01J9/227  
EC Classification:  
Equivalents:

## Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a photosensitive resin compsn. having a high OD value and capable of forming a black matrix causing no leak of electric current by using resin coated carbon black as a light shielding pigment.

**SOLUTION:** This photosensitive resin compsn. contains a polymer binder, a photopolymerizable monomer, a photopolymn. initiator and resin coated carbon black as a light shielding pigment. The resin coated carbon black is produced, e.g. by mixing carbon black with a resin having reactivity with carboxyl, hydroxyl and carbonyl groups existing on the surface of the carbon black and heating the resultant mixture at 50-380 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-166869

(43) 公開日 平成9年(1997)6月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 5		G 0 3 F 7/004	5 0 5
C 0 9 C 1/56	P B J		C 0 9 C 1/56	P B J
	P B X		3/10	P B X
G 0 2 B 5/00			G 0 2 B 5/00	B
5/20	1 0 1		5/20	1 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-289312

(22) 出願日 平成8年(1996)10月12日

(31) 優先権主張番号 特願平7-291909

(32) 優先日 平7(1995)10月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 内河 喜代司

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 信太 勝

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 小野寺 純一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 服部 平八

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遮光膜形成用感光性樹脂組成物、該遮光膜形成用感光性樹脂組成物で形成されたブラックマトリックス、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い画像コントラストを維持するとともに、電気絶縁性にも優れたブラックマトリックスを提供できる遮光膜形成用感光性樹脂組成物、遮光膜形成用感光性樹脂組成物を用いて形成したブラックマトリックス、及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 (a) 高分子バインダー、(b) 光重合性モノマー、(c) 光重合開始剤および(d) 遮光性顔料を含有する遮光膜形成用感光性樹脂組成物において、前記(d) 遮光性顔料が樹脂被覆されたカーボンブラックである遮光膜形成用感光性樹脂組成物、該遮光膜形成用感光性樹脂組成物を用いて形成したブラックマトリックス、及びその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 高分子バインダー、(b) 光重合性モノマー、(c) 光重合開始剤および(d) 遮光性顔料を含有する遮光膜形成用感光性樹脂組成物において、前記(d) 遮光性顔料が樹脂被覆されたカーボンブラックであることを特徴とする遮光膜形成用感光性樹脂組成物。

【請求項2】カーボンブラックを被覆する樹脂が、エポキシ基、チオエポキシ基、オキサゾリン基、アジリジン基及びヒドロキシアルキルアミド基から選ばれる少なくとも1種の反応性基を有するモノマーを重合成分とする樹脂であることを特徴とする請求項1記載の遮光膜形成用感光性樹脂組成物。

【請求項3】カーボンブラックとその被覆樹脂とが重量比で50:1〜1:1であることを特徴とする請求項1記載の遮光膜形成用感光性樹脂組成物。

【請求項4】カーボンブラックとその被覆樹脂とが重量比で30:1〜2:1であることを特徴とする請求項1記載の遮光膜形成用感光性樹脂組成物。

【請求項5】カーボンブラックとその被覆樹脂とが重量比で20:1〜3:1であることを特徴とする請求項1記載の遮光膜形成用感光性樹脂組成物。

【請求項6】高分子バインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤および樹脂被覆されたカーボンブラックからなる遮光性顔料を含有する遮光膜形成用感光性樹脂組成物で形成されたブラックマトリックス。

【請求項7】ブラックマトリックスの遮光率がOD値で少なくとも1.5、電気絶縁抵抗値が少なくとも $10^8 \Omega/\square$ である請求項6記載のブラックマトリックス。

【請求項8】高分子バインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤および樹脂被覆されたカーボンブラックからなる遮光性顔料を含有する遮光膜形成用感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、それに活性光線を選択的に照射したのち、アルカリ性水溶液で現像しパターンを形成することを特徴とするブラックマトリックスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、遮光膜形成用感光性樹脂組成物、該遮光膜形成用感光性樹脂組成物で形成されたブラックマトリックス、及びその製造方法、さらに詳しくは電気絶縁性に優れ、液晶パネル、プラズマディスプレイパネル等のブラックマトリックスを形成するのに好適な遮光膜形成用感光性樹脂組成物、該遮光膜形成用感光性樹脂組成物で形成されたブラックマトリックス、及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】液晶パネル、特にTN方式、STN方式の液晶パネルは、画像のコントラストを強調するためのブラックマトリックスがガラス基板上に設けられ、その上に透明保護膜、透明電極、配向膜、液晶、透明電極、透

明保護膜、バックライトなどが順次積層されているとともに、前記部材の端部の気密性を保持するためシール部が設けられた構造となっている。特にカラー液晶パネルにあってはさらにカラーフィルタも設置されている。こうした液晶パネルが高コントラストの画像を維持するためには、ブラックマトリックスの遮光率がOD値で1.5以上である必要がある。しかもカラーフィルタや透明保護膜の平坦化の問題から、前記ブラックマトリックスはできるだけ薄いものが求められている。ブラックマトリックスは、遮光性顔料と感光性樹脂とを含有する遮光膜形成用感光性樹脂組成物を溶剤等に溶解し、それを液晶パネル基板上に塗布、乾燥したのち、ホトリソグラフィ法で形成されるが、薄く、しかも高OD値を有するブラックマトリックスとするためには、優れた遮光性を有する顔料を用いることが必須であり、遮光率の大きなカーボンブラックが通常使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記従来のブラックマトリックスを備えたSTNなどの単純マトリックス液晶パネル、又はTFTオンアレイディスプレイにあっては、表示画像の不均一さをなくすため液晶を挟んだ透明電極間の電圧を平均化することが必要である。ところが、カーボンブラックが導電性を有するところから電流が透明電極からブラックマトリックスにリークすることが起こり、電圧の平均化が難しく、バッテリーなどによる作動時間を長くすることができなかった。その上、液晶パネルのシール部からは構造的に電流がリークし易くなっており前記電圧の均一化を一層困難なものにしていた。こうした問題を解決するため、チタンブラック等の無機顔料やベリレンブラック等の有機顔料を配合した遮光膜形成用感光性樹脂組成物が提案されたが、高OD値を得ることが難しく、高コントラストを得るにはブラックマトリックス層を厚くする必要があった。その結果カラーフィルタや透明保護膜の平坦化が困難となり、表示画像に不均一さが発生するといった欠点が生じた。

【0004】こうした現状に鑑み、本発明者等は鋭意研究を続けた結果、樹脂被覆されたカーボンブラックを遮光膜形成用感光性樹脂組成物に含有させることで上記問題点が解決できることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち

【0005】本発明は、高OD値を有し、しかも電流のリークのないブラックマトリックスを形成する遮光膜形成用感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】また、本発明は、上記遮光膜形成用感光性樹脂組成物で形成されたブラックマトリックスを提供することを目的とする。

【0007】さらに、本発明は、上記ブラックマトリックスの製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発

明は、(a) 高分子バインダー、(b) 光重合性モノマー、(c) 光重合開始剤および(d) 樹脂被覆カーボンブラック遮光性顔料を含有することを特徴とする遮光膜形成用感光性樹脂組成物、該遮光膜形成用感光性樹脂組成物で形成されたブラックマトリックス、及びその製造方法に係る。

【0009】以下本発明を詳細に説明する。上記遮光膜形成用感光性樹脂組成物に用いられる(a) 高分子バインダーとしては、現像の容易さからアルカリ現像が可能なバインダーが好ましく、具体的にアクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基を有するモノマーと、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-ブチルアクリレート、N-ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシアクリレート、フェノキシメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、スチレン、アクリルアミド、アクリロニトリルなどとの共重合体、およびフェノールノボラック型エポキシアクリレート重合体、フェノールノボラック型エポキシメタクリレート重合体、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート重合体、クレゾールノボラック型エポキシメタクリレート重合体、ビスフェノールA型エポキシアクリレート重合体、ビスフェノールS型エポキシアクリレート重合体などの樹脂が挙げられる。前記樹脂にはアクリロイル基またはメタクリロイル基が導入されているところから架橋効率が高められ塗膜の耐光性、耐薬品性が優れている。前記樹脂を構成するアクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基を有するモノマー成分の含有量は5~40重量%の範囲がよい。

【0010】上記(a) 成分は、高分子バインダー、光重合性モノマーおよび光重合開始剤の合計100重量部中10~60重量部の範囲で配合されるのがよく、前記配合量が10重量部未満では塗布、乾燥時に膜を形成し難く、硬化後の被膜強度を十分高めることができない。また、配合量が60重量部を超えると現像性が低下する。

【0011】また、(b) 光重合性モノマーとしては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレ

ト、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、カルドエポキシジアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。前記(b) 成分は、高分子バインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤の合計100重量部当り15~50重量部の範囲で配合されることが好ましく、配合量が15重量部未満では光硬化不良を起こし十分な耐熱性、耐薬品性を得ることができず、また50重量部を超えると塗膜形成能が劣ることになる。

【0012】さらに、(c) 光重合開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-デシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ-2-エチルヘキシル安息香酸、4-ジメチルアミノ-2-イソアミル安息香酸、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ベンジ

ル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス-(9-アクリジニル)ヘプタン、1, 5-ビス-(9-アクリジニル)ペンタン、1, 3-ビス-(9-アクリジニル)プロパン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-ブromo-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-ブromo-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-ブromo-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-ブromo-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジンなどを挙げることができる。

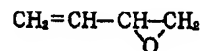
【0013】上記(c)成分の配合量は高分子バイндаー、光重合性モノマー、光重合開始剤の合計100重量部中0.1~30重量部の範囲で配合することができる。

【0014】本発明の遮光膜形成用感光性樹脂組成物に配合する(d)遮光性顔料としては表面が樹脂被覆されたカーボンブラックを使用するが、前記樹脂被覆カーボンブラックは、カーボンブラックとカーボンブラック表面に存在するカルボキシル基、ヒドロキシル基、カルボニル基と反応性を有する樹脂を混合し、それを50~380℃の温度で加熱する被覆方法、カーボンブラックと前記残基と反応性を有するラジカル重合又はラジカル共重合し得るエチレン性モノマーとを水-有機溶剤混合系または水-界面活性剤混合系に分散し、重合開始剤の存在下で前記モノマーを重合する被覆方法、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂などをCV D、PVD法などの気相合成法により被覆する方法などで製造される。前記カーボンブラックとしては、公知の各種製造方法で製造されたカーボンブラックが使用できるが、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、ランプブラックが好ましく、中でもチャンネルブラックやファーネスブラックがよい。特に高カラーチャンネルブラックは遮光性能に優れるとともに、樹脂被覆性にも優れ好適である。このカーボンブラックを被覆する樹脂としては、カーボンブラックの表面に存在するカルボキシル基、ヒドロキシル基、カルボニル基

に対し反応性を有する、例えばエポキシ基、チオエポキシ基、オキサゾリン基、アジリジン基、ヒドロキシアリルアミド基などを有するモノマーの一種または二種以上を重合成分とする樹脂が挙げられる。中でも、反応性基がエポキシ基またはチオエポキシ基を有するモノマーから得られた樹脂はカーボンブラック表面との反応性が高く好ましい。前記反応性基を有するモノマーとしては次の化1~19の化合物

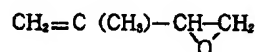
【0015】

【化1】



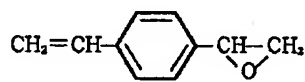
【0016】

【化2】



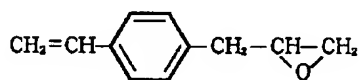
【0017】

【化3】



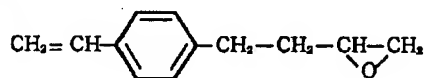
【0018】

【化4】



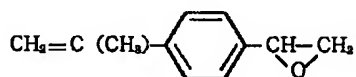
【0019】

【化5】



【0020】

【化6】



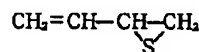
【0021】

【化7】



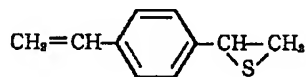
【0022】

【化8】



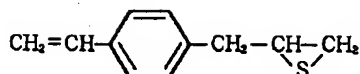
【0023】

【化9】



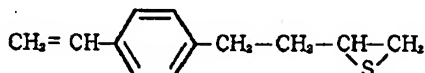
【0024】

【化10】



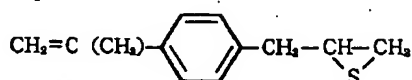
【0025】

【化11】



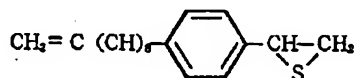
【0026】

【化12】



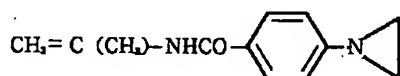
【0027】

【化13】



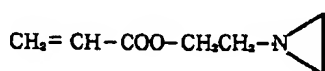
【0028】

【化14】



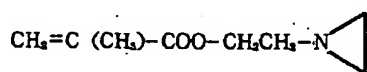
【0029】

【化15】



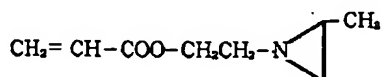
【0030】

【化16】



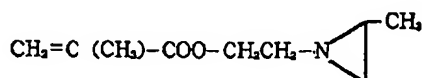
【0031】

【化17】



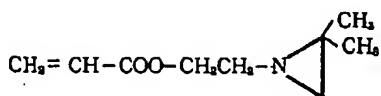
【0032】

【化18】



【0033】

【化19】



および2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-エチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4, 5-ジメチル-2-オキサゾリン、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシブチルアクリルアミド、N-ヒドロキシイソブチルアクリルアミド、N-ヒドロキシ-2-エチルヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシブチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシイソブチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシ-2-エチルヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシシクロヘキシルメタクリルアミドなどが挙げられる。前記モノマーを重合成分とするとは、前記モノマーの単独又は前記モノマーと共重合性のモノマーとの混合物をいう。

【0034】上記樹脂被覆カーボンブラックを製造するにあたって、該カーボンブラックの分散性を良好にするためポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリスチレン系、ポリオレフィン系などのエラストマーを添加してもよい。また、使用する溶剤としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類およびアミン類などが、重合開始剤としては、二酸化硫黄、過硫酸カリウム、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスイソブチロニトリルなど従来公知の重合開始剤が挙げられる。

【0035】一般に、遮光膜形成用感光性樹脂組成物を塗布して形成したブラックマトリックスが高コントラストの画像を維持するためには、遮光率がOD値で1.5以上、好ましくは2.0以上、さらに好ましくは2.5以上であることを必要とするといわれている。また電流等のリークを防ぐためにはブラックマトリックスの抵抗値が少なくとも $10\Omega/\square$ でなければならない。

【0036】(a)～(c)成分からなる遮光膜形成用感光性樹脂組成物の総量100重量部中に添加するカーボンブラック量とOD値の間には図1の比例関係が成立するので、ブラックマトリックスの遮光率をOD値で1.5以上とするためには、カーボンブラックの量は(a)～(c)成分の総量100重量部に対し少なくとも20重量部配合することが必要である。

【0037】また、カーボンブラック100重量部に対する被覆樹脂量とそのときの抵抗値( $\Omega/\square$ )には図2の関係が成立するが、電流等のリークを防ぐためにはブラックマトリックスの抵抗値が少なくとも $10\Omega/\square$

でなければならないところから、カーボンブラック100重量部に対する被覆樹脂量が100重量部を超えると、カーボンブラックの均一な分散ができなくなるので、被覆樹脂顔料を前記範囲以下にする必要がある。

【0038】すなわち、カーボンブラックと被覆樹脂との割合は重量比で50:1~1:1とする必要がある。特にカーボンブラックの分散性を考慮すると前記割合は30:1~2:1、好ましくは20:1~3:1の範囲がよい。

【0039】本発明の遮光膜形成用感光性樹脂組成物において、樹脂被覆カーボンブラックに加えて、色調を整えたり、更なる高抵抗値化のために遮光性能を低下させない範囲で他の顔料を添加することができる。このような顔料としてはカラーインデックス(C. I.)ナンバーで、

黄色顔料: C. I. 20, 24, 83, 86, 93, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 139, 147, 148, 153, 154, 166, 168

橙色顔料: C. I. 36, 43, 51, 55, 59, 61

赤色顔料: C. I. 9, 97, 122, 123, 149, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 又は217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240

紫色顔料: C. I. 19, 23, 29, 30, 37, 40, 50

青色顔料: C. I. 15, 16, 22, 60, 64

緑色顔料: C. I. 7, 36

茶色顔料: C. I. 23, 25, 26

として表される顔料が好適に使用できる。

【0040】本発明の遮光膜形成用感光性樹脂組成物に添加される顔料の量は、樹脂被覆カーボンブラック量をも含めて、高分子バインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤の合計100重量部に対して20~150重量部、好ましくは25~100重量部、さらに好ましくは30~80重量部の範囲がよい。前記範囲が20重量部未満では、ブラックマトリックスが十分な遮光性を有することができず、また、150重量部を超えると感光性樹脂成分の量が減少し硬化不良を起こし良好なブラックマトリックスを形成することができない。

【0041】上記に加えて、本発明の遮光膜形成用感光性樹脂組成物には、塗布性の改善、粘度調整のため有機添加剤を配合できる。前記有機添加剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチル

エーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、炭酸メチル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチルなどが挙げられる。中でも3-メトキシブチルアセテートは遮光膜形成用感光性樹脂組成物中の可溶成分に対して優れた溶解性を示すのみならず、顔料などの不溶性成分の分散性を良好にするところから好適である。前記有機添加剤は高分子バインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤および遮光性顔料の合計100重量部に対して50~500重量部の範囲で用いることができる。

【0042】本発明の遮光膜形成用感光性樹脂組成物の使用方法を以下に示す。すなわち

(1) 遮光膜形成用感光性樹脂組成物の調製

高分子バインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤、顔料、必要に応じて有機添加剤等を加えて3本ロールミル、ボールミル、サンドミル等でよく分散、混練し、遮光膜形成用感光性樹脂組成物を調製する。

【0043】(2) 遮光膜形成用感光性樹脂組成物の塗布

上記調製した遮光膜形成用感光性樹脂組成物をあらかじめ洗浄した清浄な表面を有するガラス基板上に、ロールコーター、リバースコーター、バーコーター等の接触転写型塗布装置やスピナー、カーテンフローコータ等の非接触型塗布装置を用いて塗布する。

【0044】上記調製および塗布において、ガラス基板と遮光膜形成用感光性樹脂組成物との密着性を向上させるためシランカップリング剤を配合するまたは前記基板に塗布しておくことができる。

【0045】(3) ブラックマトリックスの製造

上記塗布後、室温にて数時間~数日放置するか、または温風ヒーター、赤外線ヒーター中に数十分~数時間入れて溶剤を除去したのち、塗布膜厚を0.5~5μmの範囲に調整し、次いでネガマスクを介して、紫外線、エキシマレーザー光等の活性エネルギー線を照射エネルギー線量100~2000mJ/cm<sup>2</sup>の範囲で露光する。前記照射エネルギー線量は用いる感光性樹脂組成物の種類に応じて若干変えることがある。露光して得た遮光膜を、現像液を用いて浸漬法、スプレー法等で現像しブラックマトリックスパターンを形成する。現像に使用する現像液としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機系のものや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、4級アンモニウム塩等の水溶液が挙げ



られる。

【0046】上記の製造方法で得られたブラックマトリックスは、液晶パネル、プラズマディスプレイパネル等、様々な表示装置用として有用である。

【0047】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例について述\*

\* べるがこれによって本発明はなんら限定されるものではない。

【0048】

【実施例】

実施例1

下記に示される遮光膜形成用感光性樹脂組成物、

・メタクリル酸/メタクリル酸メチル共重合体(25/75重量%比、 重量平均分子量約20000)	30重量部
・ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂(重量平均 分子量約3000)	20重量部
・トリメチロールプロパントリアクリレート	20重量部
・2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2- モルホリノプロパン-1-オン(チバガイギー社製: IRGACURE 907)	9重量部
・9-フェニルアクリジン	5重量部
・4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン	4重量部
・樹脂被覆カーボンブラック(御国色素社製EX-1455-90、 カーボンブラック:被覆樹脂重量比10:1.1)	40重量部
・ファストゲンブルー GS(大日本インキ化学社製)	5重量部
・3-メトキシブチルアセテート	150重量部

を3本ロールミルを用いて2時間分散、混練した。

【0049】得られた遮光膜形成用感光性樹脂組成物を、厚さ0.5mmのガラス基板上にリバースコーター(大日本スクリーン社製:ラウンドコーター)を用いて乾燥膜厚1μmとなるように塗布し80℃で1分間乾燥させた。その後、1000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を全面照射して露光したのち250℃、30分間ポストベークした。この基板の遮光率を測定したところOD値で2.5であり、抵抗値は5.2×10<sup>11</sup>Ω/□であった。また、基板に設けられた遮光膜にはピンホールや色ムラ等のない優れたものであった。

【0050】次に上記調製した遮光膜形成用感光性樹脂組成物を乾燥膜厚1μmとなるように塗布し、乾燥して得た0.7mmのガラス基板上に20μmライン/80μmスペースを再現するようなマスクを介して1000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し露光したのち250℃、30分間ポストベークした。露光基板を炭酸ナトリウム0.5%水溶液で25℃、60秒間スプレー現像した。露光部にはカケ、ハガレ等みられず未露光部にも残渣のない良好なブラックマトリックスパターンが得られた。これをういて液晶パネルを作製したが、電流のリークがなく、均一な表示画像が再現できた。

【0051】実施例2

実施例1において樹脂被覆カーボンブラック(御国色素社製EX-1455-90)40重量部のかわりに、樹脂被覆カーボンブラック(御国色素社製EX-1455-70、カーボンブラック:被覆樹脂重量比70:30)40重量部を使用した以外は実施例1と同様にして遮光膜を製造した。遮光率はOD値で2.7であり、抵抗値は1.3×10<sup>11</sup>Ω/□であった。また、基板に設け

られた遮光膜にはピンホールや、色ムラ等のない優れたブラックマトリックスであった。このブラックマトリックスを用いて液晶パネルを作製したところ、電流のリークがなく、均一な表示画像が再現できた。

【0052】実施例3

実施例1において樹脂被覆カーボンブラック(御国色素社製EX-1455-90)40重量部のかわりに、樹脂被覆カーボンブラック(御国色素社製EX-1455-96、カーボンブラック:被覆樹脂重量比96:4)40重量部を使用した以外は実施例1と同様にして遮光膜を製造した。遮光率はOD値で2.5であり、抵抗値は7.4×10<sup>9</sup>Ω/□であった。また、基板に設けられた遮光膜にはピンホールや、色ムラ等のない優れたブラックマトリックスであった。このブラックマトリックスを用いて液晶パネルを作製したところ、電流のリークがなく、均一な表示画像が再現できた。

【0053】実施例4

実施例1において樹脂被覆カーボンブラック(御国色素社製EX-1455-90)40重量部のかわりに、樹脂被覆カーボンブラック(御国色素社製EX-1455-97、カーボンブラック:被覆樹脂重量比97:3)40重量部を使用した以外は実施例1と同様にして遮光膜を製造した。遮光率はOD値で2.5であり、抵抗値は1.3×10<sup>9</sup>Ω/□であった。また、基板に設けられた遮光膜にはピンホールや、色ムラ等のない優れたブラックマトリックスであった。このブラックマトリックスを用いて液晶パネルを作製したところ、電流のリークがなく、均一な表示画像が再現できた。

【0054】実施例5

実施例1において樹脂被覆カーボンブラック(御国色素

社製EX-1455-90)40重量部のかわりに、樹脂被覆カーボンブラック(御国色素社製EX-1455-60、カーボンブラック:被覆樹脂重量比60:40)40重量部を使用した以外は実施例1と同様にして遮光膜を製造した。遮光率はOD値で1.9であり、抵抗値は $3.3 \times 10^{11} \Omega/\square$ であった。また、基板に設けられた遮光膜にはピンホールや、色ムラ等のない優れたブラックマトリックスであった。このブラックマトリックスを用いて液晶パネルを作製したところ、電流のリークががなく、ややコントラストが低下したものの均一な表示画像が再現できた。

#### 【0055】比較例1

実施例1において樹脂被覆カーボンブラック(御国色素社製EX-1455-90)40重量部のかわりに樹脂被覆のないカーボンブラック(御国色素社製EX-719)36重量部を使用して遮光膜を得た。遮光率はOD値で2.5であり、抵抗値は $4.8 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。また、基板に設けられた遮光膜にはピンホールや、色ムラ等はみられなかった。前記遮光膜を用いて作成したブラックマトリックスで液晶パネルを製造したところ、電流のリーク等がみられ、表示画像の明るさも不均一であった。

#### 【0056】比較例2

実施例1において樹脂被覆カーボンブラック(御国色素社製EX-1455-90)40重量部のかわりに、樹脂被覆カーボンブラック(御国色素社製EX-1455-99、カーボンブラック:被覆樹脂重量比100:1)40重量部を使用した以外は実施例1と同様にして遮光膜を得た。遮光率はOD値で2.5であり、抵抗値は $2.7 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。また、基板に設けられた遮光膜にはピンホールや、色ムラ等はみられなかつ

\*たものの、この遮光膜を用いて作成したブラックマトリックスで液晶パネルを製造したところ、電流のリーク等がみられ、表示画像の明るさも不均一であった。

#### 【0057】比較例3

実施例1において樹脂被覆カーボンブラック(御国色素社製EX-1455-90)40重量部のかわりに、樹脂被覆カーボンブラック(御国色素社製EX-1455-40、カーボンブラック:被覆樹脂重量比40:60)40重量部を使用した以外は実施例1と同様にして遮光膜を製造した。遮光率はOD値で1.1であり、抵抗値は $8.2 \times 10^{11} \Omega/\square$ であった。基板に設けられた遮光膜にはピンホールや、色ムラ等はみられなかったものの、この遮光膜を用いて作成したブラックマトリックスで液晶パネルを製造したところ、画面のコントラストの低い液晶パネルであった。

#### 【0058】

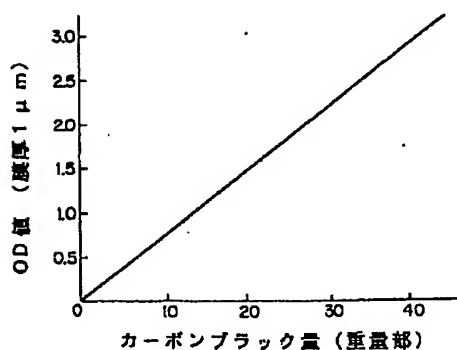
【発明の効果】本発明の遮光膜形成用感光性樹脂組成物は、遮光顔料として導電性を抑えた樹脂被覆カーボンブラックを含有し、該組成物を用いて形成したブラックマトリックスは高い画像コントラストを維持するとともに、電気絶縁性にも優れた特性を示し、良好な液晶パネル、プラズマディスプレイパネル等を製造できる。前記ブラックマトリックスは遮光膜形成用感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、それに活性光線を選択的に照射したのち、アルカリ性水溶液で現像しパターンを形成することで容易に製造でき、工業的にも優れている。

#### 【図面の簡単な説明】

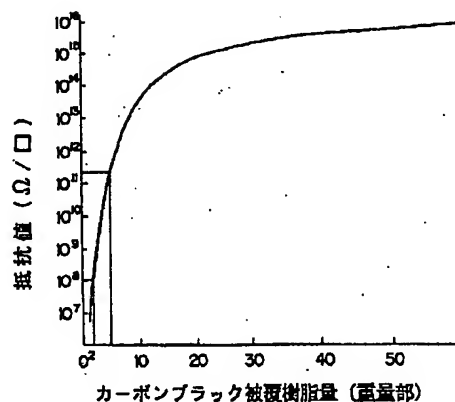
【図1】カーボンブラック量とOD値の関係を示す図である。

【図2】カーボンブラック被覆樹脂量と抵抗値の関係を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F	1/1335	5 0 0	G 0 2 F	1/1335 5 0 0
G 0 3 F	7/027	5 0 2	G 0 3 F	7/027 5 0 2
	7/028			7/028
	7/033			7/033
H 0 1 J	9/227		H 0 1 J	9/227 D

(72)発明者 駒野 博司

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**